

Kleine Bemerkungen;

von

J. Kondakow.

In den Sitzungsberichten (Nr. 6) der russischen physikalisch-chemischen Gesellschaft erschienen einige Mitteilungen über Terpenverbindungen aus dem Moskauer Laboratorium von Prof. Zelinsky, welche einer Berichtigung bedürfen. So war das von Hrn. Nikitin nach dem Verfahren von v. Baeyer dargestellte Caron, nach den angeführten physikalischen Eigenschaften, besonders nach dem spezifischen Drehungsvermögen zu urteilen, nicht rein, und enthielt Carvenon, was vom Verfasser übersehen worden ist, obgleich dies von uns schon längst aufgeklärt war.¹⁾ Hieraus ist es auch verständlich, warum das Caron des Hrn. Nikitin durch Permanganat oxydiert wurde.

Andererseits hat Nikitin unseren Hinweis nicht berücksichtigt, daß auch das reine Caron, dargestellt nach unserem Verfahren, „durch Kaliumpermanganat ziemlich leicht oxydiert wird, obgleich v. Baeyer²⁾ behauptet, daß das Caron dem erwähnten Oxydationsmittel gegenüber sich sehr beständig verhielt.“ Dieses betrachtet jetzt Nikitin als etwas besonders Neues.

Beim Reduzieren des Carons in ätherischer Lösung durch Natrium erhielt der Verf. Carvomenthol, was nach dem längst bekannten Übergang der Caronderivate zu Derivaten des Carvomenthols und besonders nach den von uns unlängst mitgeteilten Tatsachen³⁾ nichts unerwartetes vorstellt.

Gleichfalls ist darin nichts neues zu ersehen, daß das Dihydrocarveol von Nikitin seinen Eigenschaften nach sich nicht einheitlich mit den anderen Präparaten erwies, da dieser

¹⁾ Dies. Journ. [2] 56, 257 (1898); 68, 111 (1903).

²⁾ Ber. 27, 1920.

³⁾ Dies. Journ. [2] 68, 113 (1903).

Alkohol seinem spezifischen Drehungsvermögen nach von verschiedenen Forschern sehr verschieden gefunden wurde.

Einer gründlichen Korrektur bedarf die Mitteilung von Nikitin bezüglich des Fenchylalkohols, besonders seine Auffassung über die Existenz zweier „isomerer“ Fenchylalkohole, eines festen und eines flüssigen.

Bekanntlich hat Wallach zuerst bei der Reduktion der Fenchene konstatiert, daß neben dem festen Alkohol noch ein flüssiger, schwer kristallisierbarer Anteil entsteht; er nahm an, daß dieser von Spuren nachgebliebenen Äthylalkohols abhängt. Darauf wurde die Entstehung des flüssigen Teils neben dem festen Alkohol aus dem Fenchon von Bertram und Hell, weiter noch von mir und Lutschinin konstatiert. Die Eigenschaften dieses flüssigen Anteils wurden von uns untersucht und führten nur zur Annahme, daß dieser flüssige Teil einen anderen Alkohol vorstellt, welcher sich in der Folge durch partielle Racemisation des D-l-Fenchylalkohols bei seiner Darstellung bildet. Eine sorgfältige Nachprüfung zeigte jedoch, daß die Meinung von Wallach und unsere Annahme unrichtig sind, da der flüssige Teil ein einfaches Gemisch des Fenchons mit dem Fenchylalkohol vorstellt, was durch wiederholte Reduktion dieser Flüssigkeit zu D-l-Fenchylalkohol bestätigt wurde. Dadurch wird auch aufgeklärt, daß die Schmelztemperatur des Fenchylalkohols durch Spuren zurückgebliebenen Fenchons verringert wird.

Wenn Hr. Nikitin seinen „isomeren“ flüssigen Fenchylalkohol, welcher, wie aus dem bedeutenden spezifischen Drehungsvermögen ($\alpha_D = +12,84^\circ$) ersichtlich, große Mengen Fenchon enthält, einer weiteren Reduktion unterzieht, so wird er zweifellos reinen D-l-Fenchylalkohol erhalten und sich überzeugen, daß die Existenzannahme eines flüssigen isomeren Fenchylalkohols ein einfacher Fehler ist. Diese Tatsachen weisen darauf hin, daß auch hier dieselbe Erscheinung beobachtet wird, welche mehrfach bei der Reduktion des Menthons zum Menthol, des Camphors zu Borneol usw. konstatiert wurde.¹⁾

¹⁾ Es ist nicht überflüssig zu bemerken, daß die Reduktion durch Natrium in ätherisch-wässriger Lösung nicht die vollständige Reduktion herbeiführt.

Selbstverständlich entbehren die weiteren Schlüsse von Nikitin, welche er aus seiner fehlerhaften Annahme macht, jeder Grundlage.

Es ist am Platz, daran zu erinnern, daß der Isofenchylalkohol im Gegensatz zu der bestehenden Meinung nicht einheitlich ist, und außer dem festen Alkohol noch eine schwer kristallisierbare Beimengung enthält, wovon wir mehrfach Gelegenheit hatten, uns zu überzeugen. Die Tatsachen, welche sich darauf beziehen, werden besonders veröffentlicht werden.

Weiter weist Nikitin darauf hin, daß das Thujylchlorid, dargestellt mittels Phosphorpentachlorid, durch Erwärmen mit PCl_3 auf 250° im Verlauf von 9 Stunden, einen Kohlenwasserstoff mit 3 Doppelbindungen gibt, was er für „unerwartet“ hält. Der von Nikitin beschriebene Kohlenwasserstoff stellt nach den angeführten Eigenschaften nichts anderes vor, als Paracymol, welches keine Beziehungen zum Metacymol aus Fenchon hat. Die Entstehung des Paracymols erklärt sich hier sehr einfach und steht in vollem Einklange mit den anderen Eigenschaften der Thujylderivate.¹⁾

Die Mitteilung von Hrn. Zelinsky, welche in demselben Bericht abgedruckt ist, bedarf gleichfalls einer Berichtigung, welche wir an einer anderen Stelle veröffentlichen werden.

Juni 1904.

¹⁾ Bei der Einwirkung der Essigsäure auf das Sabinen in Gegenwart von Zinkchlorid wird ein Kohlenwasserstoff mit einer Äthylenbindung erhalten. Siedep. 174° — 176° , $d_{17^\circ/40} = 0,847$, $n_D = 1,47780$, $MR = 45,45$, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ \mp $45,24$, optisch inaktiv.
